

09/155635

PCT/JP98/00442

03.02.98

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1997年 7月 8日

REC'D 08 APR 1998

WIPO PCT

出願番号  
Application Number:

平成 9年特許願第182117号

出願人  
Applicant(s):

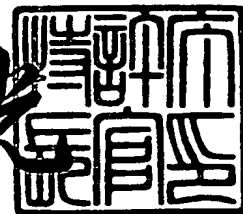
三菱化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 3月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3019593

【書類名】 特許願

【整理番号】 J00091

【提出日】 平成 9年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 佐藤 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 山口 祥司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 佐藤 成昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 三浦 昭

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 曉司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

特平 9-182117

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702254

【プールの可否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料

を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、

上記負極が、平均粒径が $4 \sim 40 \mu\text{m}$ で、且つ波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、

$1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $I_A$ 、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $I_B$ としたとき、その比である $R$ 値( $=I_B/I_A$ )が、 $0.001$ 以上 $0.07$ 以下であり、かつ、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、 $14 \sim 22$ である黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池

。【請求項2】 黒鉛材料が、コールタールピッチ、石炭系重質油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物を $2500^\circ\text{C}$ 以上 $3200^\circ\text{C}$ 以下の焼成温度で黒鉛化したものであることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 黒鉛材料が、コールタールピッチ、石炭系重質油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物を触媒の存在下に、 $400^\circ\text{C}$ 以上 $2000^\circ\text{C}$ 以下の焼成温度で黒鉛化したものであることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 触媒が、リチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、ア

ルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、金から選ばれる少なくとも一種以上の粉体或いは薄膜であることを特徴とする請求項3記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 黒鉛材料が、平均粒径が $4 \sim 40 \mu\text{m}$ で、且つ波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $I_A$ 、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を $I_B$ としたとき、その比である $R$ 値( $= I_B / I_A$ )が、 $0.07$ より大きいか、或いは $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが $22$ より大きい原料黒鉛材料を、 $2000^\circ\text{C}$ 以上 $3200^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成したものであることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。更に詳しくは、高容量で、急速放電特性が優れ、且つ充放電電位特性も優れたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池の高容量化が望まれている。そのためニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。

その負極材料としては、最初にリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちにデンドライト状のリチウムが析出してセパレータを貫通して、正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、現在では、充放電過程における非水溶媒の出入りを層間で行ない、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目さ

れている。

### 【0003】

この炭素材料としては、特開昭57-208079に、黒鉛材料を使用することが提案されている。特に、結晶性のよい黒鉛をリチウム二次電池用の炭素負極材料として用いると、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である $372\text{mAh/g}$ に近い容量が得られ、材料として好ましいことは知られていた。しかしながら、黒鉛の結晶性を測定するための主たる手段として、これまで多く用いられてきたのはX線回折法であり、この方法は、たとえば焼成温度などの違いに基づく炭素材料の物性の違いを観察するには適しているが、黒鉛材料内の違い、特に高結晶性の黒鉛材料を分類するには不適であった。たとえば、ここから求められる炭素層面間距離のパラメーター $d_{002}$ は、高結晶性の黒鉛材料間では $3.357\sim 3.360\text{\AA}$ とほとんど有為な差がなく、同じくX線回折法から求められる炭素ベールサル方向の結晶子の大きさを表す $L_a$ 、炭素積層方向の結晶子の大きさを表す $L_c$ は、高結晶性黒鉛をサンプルとした場合には、数値測定の限界を超えることから、材料の正確な比較ができなかった。

### 【0004】

一方、黒鉛の理論容量より大きな低温焼成アモルファス炭素の容量は、カットオフ電位の設定によっては $500\text{mAh/g}$ 程度と大きくすることも可能だが、この場合、リチウムイオン脱ドーブ時の時の電位が黒鉛のそれに比べて著しく高く、しかも充電時と放電時の電位特性に大きなヒステリシスを有しているため、正極との電位差がとりにくく、結果として大容量、大電力の電池が得られないという問題があった。また、初回充放電時に大きな容量損失を招くことも問題であった。更に、急速充電時に著しい容量の低下を引き起こすことも判明した。

### 【0005】

また、今後これまで正極活物質として広く用いられてきた $\text{LiCoO}_2$ に代わり、 $\text{LiNiO}_2$ が容量、価格更に原料物質の埋蔵量の面でリチウム二次電池用正極材として新たに期待されてきているが、この物質は $\text{LiCoO}_2$ よりも $\text{Li/Li}^+$ に対する電位が低く、負極との電位差が取りにくくなる。そこで $\text{LiNiO}_2$ の利点を生かすためには、 $\text{Li/Li}^+$ に対しより0Vに近い電位で高容

量を発現できる負極材料が必要になってきた。

さらに、リチウム二次電池の用途によっては、例えば、電気自動車積載用などの用途として急速の再充電を必要とされる場合も十分に考えられ、これには耐レート特性に優れた電極材料を用いる必要が生じてきた。

【0006】

【発明が解決しようとしている課題】

本発明の目的は、アモルファス炭素を用いた場合に比較して、リチウムドープ、脱ドープ時の電位の変化が $Li/Li^+$ の電位に近く、且つ充放電による電位ヒステリシスを持たないため、正極電位との差を取りやすい黒鉛系材料をリチウム二次電池用の負極材料として用いるリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題解決のため鋭意検討した結果、数ある黒鉛材料を実際にリチウム二次電池用負極として電池に組み、容量評価などの電気化学的諸物性を測定する前に、あらかじめ負極として用いる黒鉛粉体の粒径測定、及びラマン分光分析を行い、それらの測定で得られた数値から、負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性が予測できることを発見した。更に、数多くの黒鉛粉体材料の内、負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性に優れるものは、前記測定法に於いて特定数値をとるものに限定され、それらの具体例としては、

- (1) 高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、キッシュ黒鉛、
  - (2) 天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の2000℃以上での再熱処理品、
- に多く見られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、特定粒径範囲、ラマン分光測定で特定のR値を持つ黒鉛材料を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関するものであり、正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、上記負極が、平均粒径が $4 \sim 40 \mu m$ で、且つ波長 $5145 \text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いた

ラマンスペクトル分析において、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を  $I_A$ 、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を  $I_B$ としたとき、その比である  $R$  値 ( $= I_B / I_A$ ) が、 $0.001$ 以上 $0.07$ 以下であり、かつ、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である  $\Delta \nu$  値の大きさが、 $14 \sim 22$ である黒鉛材料を一種以上含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池を要旨とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、発明の詳細を述べる。

「黒鉛材料」

黒鉛粉体の種類としては、それらの黒鉛の性状が分かっている場合は、高結晶性の天然黒鉛、高結晶性の人造黒鉛、又は天然黒鉛や人造黒鉛の再熱処理品、キッシュ黒鉛、膨張黒鉛の再熱処理品、或いはこれらの黒鉛の高純度精製品が好ましい。

【0010】

黒鉛材料粉体の種類としては、

- (1) 高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、キッシュ黒鉛、
  - (2) 天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の $2000^\circ\text{C}$ 以上での再熱処理品、
- 更に、上記具体例(1)、(2)と同等の性能を持つ黒鉛を黒鉛化可能な有機物原料から黒鉛化を行うことで得る場合は、
- (3) 軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、或いは乾留液化油などの石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油の石油系重質油、さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフェンなどの硫黄含有環状化合物、ピフェニルやテルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、主鎖に窒素原子を有するポリアクリロニトリルなどの高分子、セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアル



デヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などから選ばれる1種以上の有機物を2500℃以上3200℃以下の焼成温度で黒鉛化したもの、

(4) 上記(3)の黒鉛化可能な有機物をリチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、金から選ばれる少なくとも一種以上の粉体或いは薄膜などの触媒存在下で、400℃以上2000℃以下で焼成することで黒鉛化したものが選択可能である。加えて、

(5) 黒鉛粉体の粒径測定、及びラマン分光分析を行い、その数値結果が高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待できるような、ある一定の範囲内の数値をとる黒鉛材料でなくても、それらの材料を改めて2000℃以上3200℃以下の温度で再焼成処理することで、焼成後の材料の持つ粒径とラマン分光から得られる数値を一定範囲に納めることができれば、その様な材料も選択可能である

【0011】

「黒鉛材料の測定方法」

黒鉛材料の粒径の測定には、レーザー回折法、電気抵抗式法、CCD高感度カメラの写真イメージの処理による粒径直接評価法などが利用できるが、該黒鉛粉体の粒子の大きさとしては、その平均粒径が4~40 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは7~30 $\mu\text{m}$ であるものが好ましい。

【0012】

本発明で利用できる黒鉛材料は、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行い、1570~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、1350~1370 $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、その比であるR値(=IB/IA)が、0.07以下であり、且つ、1570~1620 $\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、14以上22以下であるものをリチウム二次電池用の負極黒鉛材料として用いる。R値が0.06以下であり、且つ $\Delta\nu$ 値が21.0以下であるも

のは更に好ましい。最も好ましくはR値が0.05以下で $\Delta v$ 値が20.3以下である。

【0013】

本発明における黒鉛材料では、これ以外の物性値は必ずしも必要ではないが、他の黒鉛材料の性状を規定する他の物性値を併記するとすれば、X線回折による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.37Å以下であり、BET法を用いて測定した比表面積が $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である粒子が好ましい。

【0014】

次に本発明の負極の製造方法について説明する。

本発明の電極の製造方法は上記の黒鉛材料を負極として使用する限り、限定無く、従来公知の方法が採用可能である。例えば、負極材としての該黒鉛材料粉体及び正極材に、結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0015】

上記の目的で利用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

【0016】

上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。

【0017】

本発明に用いる黒鉛粉体と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質物に対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは、0.5～10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

【0018】

こうして作製した負極板と以下に説明する電解液、正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池を構成する。作成可能な電池は筒型、角型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を乗せ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とする。

【0019】

電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフ

ラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒の単独、または二種類以上を混合したものを可以用ることができる。

【0020】

これらの溶媒に0.5~2.0M程度の $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の電解質を溶解して電解液とする。

また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を、用いることもできる。

【0021】

正極体の材料は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$  等である。また、 $\text{LiMY}_2$  (Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカルコゲン化合物)、 $\text{LiM}_2\text{Y}_4$  (MはMn、YはO)、 $\text{WO}_3$  等の酸化物、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$  等の硫化物、 $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$  等のリン、硫黄化合物、 $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$  等のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極板とする。

電解液を保持するセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解液を含浸させる。

【0022】

【実施例】

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によっ

てなんら限定されるものではない。

#### 「電極材料の評価方法」

黒鉛材料の粒径測定はレーザー回折式粒径評価装置により行い、自動的に算出される平均粒径を評価基準に用いた。ラマンスペクトル測定は、日本分光NR-1800により行い、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を、30 mWの強度で照射した。ここでは1570~1620  $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度および1350~1370  $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を測定し、これらから得られるR値、及び1570~1620  $\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta v$ 値を求めた。

#### 【0023】

負極充放電容量、高速充放電による耐レート特性、及び電位-容量曲線測定等の電気化学的測定は以下の様に行った。

結着剤を用いペレット状に成形した上記の負極材料を、セパレーター、電解液と共に、対極をリチウム金属とした半電池とし、2016コインセル中に組み立て、充放電試験機で評価した。

#### 【0024】

##### (実施例1)

まず、マダガスカル産天然黒鉛(サンプルa)、中国産天然黒鉛(サンプルb)、インド産天然黒鉛(サンプルc)、Lonza社製人造黒鉛(サンプルd)、同社の人造黒鉛を2000℃で再熱処理した品(サンプルe)、中国産天然黒鉛粗精製品(サンプルf)、中国産天然黒鉛高純度精製品(サンプルg)、中国産天然黒鉛高純度精製品の2000℃再熱処理品(サンプルh)、鑄鉄炉産出黒鉛(キッシュ黒鉛)(サンプルi)、または日本黒鉛社製天然黒鉛(サンプルj)等の黒鉛粉体の内、粒径測定において平均粒径が7~30  $\mu\text{m}$ のものを選別した。

#### 【0025】

次に、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1570~1620  $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIA、1350~1370  $\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、

その比であるR値 ( $= I_B / I_A$ ) が、0.001以上0.07以下であり、かつ、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta v$ 値の大きさが、14以上22以下である黒鉛材料に限定し、サンプル粉体とした。

【0026】

上記の選別操作により、使用可能な黒鉛サンプルはサンプルe、h、iに絞られた。

これらの電極材料サンプル5gに、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに圧着させたのち、直径20mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。

【0027】

得られた電極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。

【0028】

基準充放電試験は、電流密度 $0.16 \text{ mA/cm}^2$ で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、電流密度 $0.33 \text{ mA/cm}^2$ で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。高速充放電に対する耐レート試験は、電流密度 $0.16 \text{ mA/cm}^2$ で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、それぞれ電流密度 $2.8 \text{ mA/cm}^2$ 、及び電流密度 $5.6 \text{ mA/cm}^2$ で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。

【0029】

容量値は、コイン型セル3個について各々充放電試験を行い、その第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び $2.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $5.6 \text{ mA/cm}^2$ でのそれぞれの脱ドープ容量を平均して評価した。

その第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び $2.8 \text{ mA/cm}^2$ 、

5.  $6 \text{ mA/cm}^2$  でのそれぞれの脱ドーブ容量を、平均粒径、ラマンスペクトルから得られたR値、及び $\Delta v$ 値とともに表1に示す。

【0030】

(比較例1)

実施例1と同様に測定した黒鉛粉末の平均粒径が、上記実施例1の範囲に無い黒鉛粉末を電極材料として用いた他は、実施例1と同様の操作を行った(サンプルk)。

その初回サイクル及び第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量、及び初回充放電効率を表1に示すその第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量、及び $2.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $5.6 \text{ mA/cm}^2$ でのそれぞれの脱ドーブ容量を、平均粒径、ラマンスペクトルから得られたR値、及び $\Delta v$ 値とともに表1に示す。

【0031】

(比較例2)

実施例1と同様に測定した黒鉛粉末の平均粒径は、上記実施例1の範囲内にあるものの、実施例1と同様に測定したラマンスペクトルから算出されるR値、及び $\Delta v$ 値は、上記実施例1の範囲に無い黒鉛粉末を電極材料として用いた他は、実施例1と同様の操作を行った(サンプルl)。

その第4回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量、及び $2.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $5.6 \text{ mA/cm}^2$ でのそれぞれの脱ドーブ容量を、平均粒径、ラマンスペクトルから得られたR値、及び $\Delta v$ 値とともに表1に示す。

【0032】

【表1】

表 - 1

	ドー プ 容 量 (mAh/g)	脱ドー プ 容 量 (mAh/g)	2.8mA/cm <sup>2</sup> (mAh/g)	5.6mA/cm <sup>2</sup> (mAh/g)	平 均 粒 径 ( $\mu$ m)	R 値	$\Delta v$ 値 (cm <sup>-1</sup> )
実施例 1							
サンプル e	348	345	343	335	9.8	0.05	20.3
サンプル h	362	360	356	347	8.8	0.05	19.1
サンプル i	372	368	368	365	14.2	0.02	20.0
比較例 1 サンプル k	320	320	237	106	40.7	0.08	20.3
比較例 2 サンプル l	345	342	314	164	19.7	0.23	22.6

【0033】

## 【発明の効果】

本発明に係わる負極材料は、以下の優れた点を有することが明らかになった。

(1) 黒鉛のリチウムイオン吸蔵の理論容量 (372 mA h / g) に近い負極容量を発現できる。

(2)  $Li/Li^+$  に対し +0.5 V 以下で平坦な電位特性を示す。

(3) 高速の充放電における耐レート特性に優れる。

即ち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、黒鉛の理論容量に近い容量を発現しながら、その電位は、 $Li/Li^+$  に対し 0.5 V 以下のリチウムドーピング、脱ドーピング電位を与え高速充放電時の耐レート特性に優れるものである。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 黒鉛の理論容量に近い容量を発現し、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対し0.5V以下のリチウムドープ、脱ドープ電位を与え高速充放電における耐レート特性に優れた負極を提供する。

【解決手段】 負極が、平均粒径が $4\sim 40\mu\text{m}$ で、且つラマンスペクトル分析における $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ のピーク強度(1A)に対する $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ のピーク強度(1B)の比が $0.001\sim 0.07$ であり、 $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ のピークの半値幅 $\Delta\nu$ が $14\sim 22$ である黒鉛材料を一種以上含有する二次電池。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000005968  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100103997  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内  
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社

